

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-76914

(P2001-76914A)

(43) 公開日 平成13年3月23日 (2001.3.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
H 0 1 F 1/053		H 0 1 F 1/04	H 5 E 0 4 0
C 2 2 C 38/00	3 0 3	C 2 2 C 38/00	3 0 3 D 5 E 0 6 2
H 0 1 F 41/02		H 0 1 F 41/02	G

審査請求 有 請求項の数15 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-337841

(22) 出願日 平成11年11月29日 (1999. 11. 29)

(31) 優先権主張番号 特願平10-375728

(32) 優先日 平成10年12月17日 (1998. 12. 17)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-51934

(32) 優先日 平成11年2月26日 (1999. 2. 26)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-106027

(32) 優先日 平成11年4月14日 (1999. 4. 14)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72) 発明者 西内 武司

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72) 発明者 菊井 文秋

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(74) 代理人 100087745

弁理士 清水 善▲廣▼ (外2名)

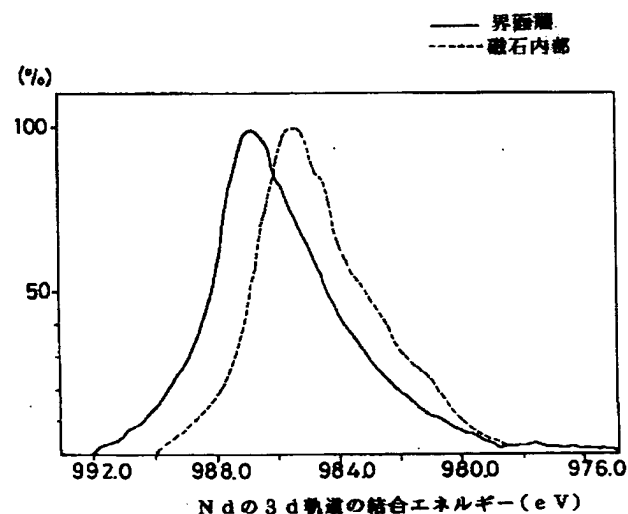
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類系永久磁石およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 優れた耐食性を示す薄くて緻密な金属酸化物皮膜を、優れた密着性のもとに磁石表面に有する希土類系永久磁石および該磁石の低コストで環境への影響の少ない簡易な製造方法を提供すること。

【解決手段】 ソルゲル成膜法により金属酸化物皮膜が磁石表面に形成されていることを特徴とする。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 ゾルゲル成膜法により金属酸化物皮膜が磁石表面に形成されていることを特徴とする希土類系永久磁石。

【請求項2】 希土類系永久磁石がR-Fe-B系永久磁石であることを特徴とする請求項1記載の希土類系永久磁石。

【請求項3】 希土類系永久磁石がR-Fe-N系永久磁石であることを特徴とする請求項1記載の希土類系永久磁石。

【請求項4】 金属酸化物皮膜がAl酸化物、Si酸化物、Ti酸化物、Zr酸化物から選ばれる少なくとも一成分を含む金属酸化物成分からなることを特徴とする請求項1記載の希土類系永久磁石。

【請求項5】 金属酸化物皮膜が非晶質であることを特徴とする請求項1記載の希土類系永久磁石。

【請求項6】 金属酸化物皮膜がCを含有することを特徴とする請求項1記載の希土類系永久磁石。

【請求項7】 Cの含量が50ppm～1000ppm(wt/wt)であることを特徴とする請求項6記載の希土類系永久磁石。

【請求項8】 金属酸化物皮膜の膜厚が0.01μm～5μmであることを特徴とする請求項1記載の希土類系永久磁石。

【請求項9】 ゾルゲル成膜法により金属酸化物皮膜を磁石表面に形成することを特徴とする希土類系永久磁石の製造方法。

【請求項10】 金属酸化物皮膜がAl酸化物、Si酸化物、Ti酸化物、Zr酸化物から選ばれる少なくとも一成分を含む金属酸化物成分からなることを特徴とする請求項9記載の希土類系永久磁石の製造方法。

【請求項11】 金属酸化物皮膜を有する希土類系永久磁石において、該皮膜と該磁石との間に、R（希土類元素）原子が酸素原子を介して該皮膜を構成する金属原子と化学結合している界面層を磁石表面全体に有することを特徴とする希土類系永久磁石。

【請求項12】 金属酸化物皮膜がAl酸化物、Si酸化物、Ti酸化物から選ばれる少なくとも一成分を含む金属酸化物成分からなることを特徴とする請求項11記載の希土類系永久磁石。

【請求項13】 ゾルゲル成膜法により金属酸化物皮膜を磁石表面に形成することによって、界面層が形成されていることを特徴とする請求項11記載の希土類系永久磁石。

【請求項14】 ゾルゲル成膜法により金属酸化物皮膜を磁石表面に形成することによって、該皮膜と該磁石との間に、R（希土類元素）原子が酸素原子を介して該皮膜を構成する金属原子と化学結合している界面層を磁石表面全体に形成することを特徴とする希土類系永久磁石の製造方法。

【請求項15】 金属酸化物皮膜がAl酸化物、Si酸化物、Ti酸化物から選ばれる少なくとも一成分を含む金属酸化物成分からなることを特徴とする請求項14記載の希土類系永久磁石の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた耐食性を示す薄くて緻密な金属酸化物皮膜を、優れた密着性のもとに磁石表面に有する希土類系永久磁石および該磁石の低コストで環境への影響の少ない簡易な製造方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】Nd-Fe-B系永久磁石に代表されるR-Fe-B系永久磁石やSm-Fe-N系永久磁石に代表されるR-Fe-N系永久磁石などの希土類系永久磁石は、Sm-Co系永久磁石に比べて、資源的に豊富で安価な材料が用いられ、かつ、高い磁気特性を有している。従って、特にR-Fe-B系永久磁石は今日様々な分野で使用されている。しかしながら、希土類系永久磁石は大気中で酸化腐食されやすいRを含む。それ故、何の表面処理も行わずに使用した場合には、わずかな酸やアルカリや水分などの存在によって表面から腐食が進行して錆が発生し、それに伴って、磁気特性の劣化やばらつきを招くことになる。さらに、錆が発生した磁石を磁気回路などの装置に組み込んだ場合、錆が飛散して周辺部品を汚染するおそれがある。

【0003】上記の点に鑑み、磁石表面に耐食性皮膜として金属酸化物皮膜を形成する方法が各種提案されている。例えば、特開昭63-192216号公報には、磁石表面にAl化合物、Si化合物、Ti化合物を塗布した後に乾燥して各種金属酸化物皮膜を形成する方法が記載されている。また、特公平2-37081号公報には、磁石表面にSi-アルコールを塗布した後に加熱分解してSi酸化物皮膜を形成する方法が記載されている。また、特開昭63-301506号公報には、無機質微粒子(SiO<sub>2</sub>)を含むコロイダル溶液を塗装し、加熱固化する方法が記載されている。また、特開昭63-168009号公報には、磁石表面にTi化合物を付着させた後、不活性雰囲気中で700℃以上の高温で熱処理する方法が記載されている。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】近年、希土類系永久磁石が使用される電子業界や家電業界では、部品の小型化やダウンサイジング化が進んでおり、それに対応して、磁石自体も小型化、コストダウンが要求されている。この要求を満たすためには、磁石の表面処理も、より高い寸法精度（薄膜化、薄膜における高耐食性）で、磁石の有効体積向上を図り、かつ低コストにて行わなければならない。また、環境に対する配慮も今日では不可欠であり、処理液や皮膜自体の環境に与える影響にも考慮する

必要がある。しかしながら、前述の、これまでに提案された方法では、このような時代の流れに対応することは困難である。即ち、特開昭63-192216号公報や特公平2-37081号公報に記載の方法では、化学的に不安定な金属化合物自体や、化学的に不安定な金属化合物を単に溶媒で希釈しただけの溶液を用いるので、金属化合物が成膜工程途中で蒸発してしまったりすることから、形成される金属酸化物皮膜にピンホールが生じる。また、単に金属化合物同士が反応して皮膜を形成しているに過ぎないので、皮膜と磁石表面との密着性が劣り、両者の熱膨張率の違いから加熱後の冷却時にクラックを発生しやすいことなどの問題点を有している。従って、耐食性が不安定となり、結果的に薄膜への適用は困難となる。また、特開昭63-301506号公報に記載の方法では、無機質微粒子からなる皮膜が磁石表面に堆積されるだけであるので、ピンホールのない緻密な皮膜は得られず、皮膜と磁石表面との密着性も劣る。また、特開昭63-168009号公報に記載の方法では、特開昭63-192216号公報や特公平2-37081号公報に記載の方法の有する問題点以外にも、高温熱処理を行わなければならないので、磁石自体の磁気特性劣化を招くおそれがあること、製造設備が大がかりになってコストが高くなること、熱に強いとはいえないボンド磁石には適用できないことなどの問題点を有している。そこで、本発明においては、優れた耐食性を示す薄くて緻密な金属酸化物皮膜を、優れた密着性のもとに磁石表面に有する希土類系永久磁石および該磁石の低コストで環境への影響の少ない簡易な製造方法を提供することを目的としている。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の点に鑑みて種々の検討を行った結果、ゾルゲル成膜法により磁石表面に形成された金属酸化物皮膜は、皮膜自体がピンホールのない緻密なものであることに加え、磁石表面に対する密着性が高いので、皮膜の膜厚が薄くても、従来の金属酸化物皮膜に比較して、優れた耐食性を有することを知見した。

【0006】本発明は、かかる知見に基づきなされたもので、本発明の希土類系永久磁石は、請求項1記載の通り、ゾルゲル成膜法により金属酸化物皮膜が磁石表面に形成されていることを特徴とする。また、請求項2記載の希土類系永久磁石は、請求項1記載の希土類系永久磁石において、希土類系永久磁石がR-Fe-B系永久磁石であることを特徴とする。また、請求項3記載の希土類系永久磁石は、請求項1記載の希土類系永久磁石において、希土類系永久磁石がR-Fe-N系永久磁石であることを特徴とする。また、請求項4記載の希土類系永久磁石は、請求項1記載の希土類系永久磁石において、金属酸化物皮膜がAl酸化物、Si酸化物、Ti酸化物、Zr酸化物から選ばれる少なくとも一成分を含む金

属酸化物成分からなることを特徴とする。また、請求項5記載の希土類系永久磁石は、請求項1記載の希土類系永久磁石において、金属酸化物皮膜が非晶質であることを特徴とする。また、請求項6記載の希土類系永久磁石は、請求項1記載の希土類系永久磁石において、金属酸化物皮膜がCを含有することを特徴とする。また、請求項7記載の希土類系永久磁石は、請求項6記載の希土類系永久磁石において、Cの含量が50ppm~1000ppm(wt/wt)であることを特徴とする。また、請求項8記載の希土類系永久磁石は、請求項1記載の希土類系永久磁石において、金属酸化物皮膜の膜厚が0.01μm~5μmであることを特徴とする。また、本発明の希土類系永久磁石の製造方法は、請求項9記載の通り、ゾルゲル成膜法により金属酸化物皮膜を磁石表面に形成することを特徴とする。また、請求項10記載の希土類系永久磁石の製造方法は、請求項9記載の希土類系永久磁石の製造方法において、金属酸化物皮膜がAl酸化物、Si酸化物、Ti酸化物、Zr酸化物から選ばれる少なくとも一成分を含む金属酸化物成分からなることを特徴とする。また、本発明の希土類系永久磁石は、請求項11記載の通り、金属酸化物皮膜を有する希土類系永久磁石において、該皮膜と該磁石との間に、R（希土類元素）原子が酸素原子を介して該皮膜を構成する金属原子と化学結合している界面層を磁石表面全体に有することを特徴とする。また、請求項12記載の希土類系永久磁石は、請求項11記載の希土類系永久磁石において、金属酸化物皮膜がAl酸化物、Si酸化物、Ti酸化物から選ばれる少なくとも一成分を含む金属酸化物成分からなることを特徴とする。また、請求項13記載の希土類系永久磁石は、請求項11記載の希土類系永久磁石において、ゾルゲル成膜法により金属酸化物皮膜を磁石表面に形成することによって、界面層が形成されていることを特徴とする。また、本発明の希土類系永久磁石の製造方法は、請求項14記載の通り、ゾルゲル成膜法により金属酸化物皮膜を磁石表面に形成することによって、該皮膜と該磁石との間に、R（希土類元素）原子が酸素原子を介して該皮膜を構成する金属原子と化学結合している界面層を磁石表面全体に形成することを特徴とする。また、請求項15記載の希土類系永久磁石の製造方法は、請求項14記載の希土類系永久磁石の製造方法において、金属酸化物皮膜がAl酸化物、Si酸化物、Ti酸化物から選ばれる少なくとも一成分を含む金属酸化物成分からなることを特徴とする。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明の希土類系永久磁石は、ゾルゲル成膜法により金属酸化物皮膜が磁石表面に形成されていることを特徴とする。

【0008】本発明においてゾルゲル成膜法により磁石表面に形成される金属酸化物皮膜は、単一の金属酸化物成分からなる金属酸化物皮膜であってもよいし、二成分

以上の金属酸化物成分からなる金属複合酸化物皮膜であってもよい。

【0009】単一の金属酸化物成分からなる金属酸化物皮膜としては、例えば、Al酸化物、Si酸化物、Ti酸化物、Mg酸化物、Ca酸化物からなる金属酸化物皮膜、即ち、Al酸化物皮膜 ( $Al_2O_x$  皮膜:  $0 < x \leq 3$ )、Si酸化物皮膜 ( $SiO_x$  皮膜:  $0 < x \leq 2$ )、Ti酸化物皮膜 ( $TiO_x$  皮膜:  $0 < x \leq 2$ )、Mg酸化物皮膜 ( $MgO_x$  皮膜:  $0 < x \leq 1$ )、Ca酸化物皮膜 ( $CaO_x$  皮膜:  $0 < x \leq 1$ ) が挙げられる。これらの金属酸化物皮膜は、磁石表面に対して極めて優れた密着性を有する点において望ましい。中でも、Al酸化物皮膜、Si酸化物皮膜、Ti酸化物皮膜は、ゾルゲル成膜法により皮膜を形成するに際して調整されるゾル液が比較的安定である点において望ましい。特に、Si酸化物皮膜を形成するためのゾル液は、他の金属酸化物皮膜を形成するためのゾル液に比べて極めて安定である点や、他の金属酸化物成分からなる皮膜を形成する場合に比べて低温で形成できるので、磁石の磁気特性に対する影響を少なくすることができる点において望ましい。

【0010】上記の金属酸化物皮膜が磁石表面に対して極めて優れた密着性を有するという特性は、本発明者らが、希土類系永久磁石に含まれるRが比較的低温においても酸素と強い反応性を示すことに着目し、研究を重ねてきた結果、見出されたものである。即ち、ゾルゲル成膜法により磁石表面にAl酸化物などからなる金属酸化物皮膜を形成すると、R原子が、これらの皮膜の構成源となる金属化合物などに由来する酸素原子と反応し、酸素原子を介して皮膜を構成するこれらの金属原子と化学結合する。ゾルゲル成膜法により形成される皮膜は、皮膜自体がピンホールのない緻密なものであるため、R原子と金属原子との酸素原子を介した化学結合は磁石表面全体で起こる。その結果、皮膜と磁石との間に、R原子が酸素原子を介して皮膜を構成する金属原子と化学結合している界面層が磁石表面全体に形成されるので、皮膜の磁石表面に対する密着性が高く、皮膜と磁石との間での剥離や腐食が起こりにくい（ピンホールが存在すると、ピンホールの部分には界面層が形成されていないので、その周辺の密着性は自ずと弱くなり、そこから剥離や腐食が進行する）という点に基づく特性である。この特性は、磁石表面に、RやFeを主成分とする酸化層が存在する場合や、R-Fe-N系永久磁石においては、酸化層の他に窒化層が存在する場合において、その表面に界面層が形成された場合でも得ることができる。

【0011】単一の金属酸化物成分からなるその他の皮膜としては、Zr酸化物からなる皮膜、即ち、Zr酸化物皮膜 ( $ZrO_x$  皮膜:  $0 < x \leq 2$ ) が挙げられる。Zr酸化物皮膜は、耐食性に加えて耐アルカリ性に優れている。従って、Zr酸化物皮膜を有する磁石を、環境上望ましくない塩素系洗浄剤に代わって注目されているア

ルカリ系洗浄剤で洗浄した場合でも、皮膜の劣化、ひいては磁気特性の劣化や発錆などを引き起こすおそれがない。

【0012】上記の理由により、二成分以上の金属酸化物成分からなる金属複合酸化物皮膜の場合、Al酸化物、Si酸化物、Ti酸化物、Zr酸化物から選ばれる少なくとも一成分を含むことが望ましい。即ち、Al酸化物、Si酸化物、Ti酸化物を含む皮膜は、磁石表面に対して極めて優れた密着性を有する点と皮膜を形成するためのゾル液が比較的安定である点において望ましい。また、Zr酸化物を含む皮膜は、耐食性に加えて耐アルカリ性に優れている点において望ましい。このような二成分以上の金属酸化物成分からなる金属複合酸化物皮膜としては、例えば、Si-Al複合酸化物皮膜 ( $SiO_x \cdot Al_2O_y$  皮膜:  $0 < x \leq 2 \cdot 0 < y \leq 3$ )、Si-Ti複合酸化物皮膜 ( $SiO_x \cdot TiO_y$  皮膜:  $0 < x \leq 2 \cdot 0 < y \leq 2$ )、Si-Zr複合酸化物皮膜 ( $SiO_x \cdot ZrO_y$  皮膜:  $0 < x \leq 2 \cdot 0 < y \leq 2$ ) などが挙げられる。

【0013】ゾルゲル成膜法による金属酸化物皮膜の磁石表面への形成は、金属酸化物皮膜の構成源となる金属化合物の、加水分解反応や重合反応などによって得られたゾル液を、磁石表面に塗布した後、熱処理することによって行う。

【0014】ゾル液は、金属酸化物皮膜の構成源となる金属化合物、触媒、安定化剤、水などを有機溶媒中で調整し、該金属化合物の加水分解反応や重合反応などにより得られるコロイドが分散した溶液を用いる。

【0015】金属酸化物皮膜の構成源となる金属化合物としては、金属のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドなどのアルコキシド（一部のアルコキシル基がメチル基やエチル基などのアルキル基やフェニル基などで置換されたものであってもよい）、金属のシウ酸塩、酢酸塩、オクチル酸塩、ステアリン酸塩などのカルボン酸塩、金属アセチルアセトナートなどのキレート化合物、さらには金属の硝酸塩や塩化物に代表される無機塩などを単独で、または混合して用いることができる。ゾル液の安定性やコストなどを考慮すると、例えば、Al酸化物皮膜を形成する際に用いられるAl化合物の場合は、Alのプロポキシドやブトキシドなど炭素数が3～4のアルコキシル基を有するアルコキシド、金属の酢酸塩やオクチル酸塩などのカルボン酸塩を用いることが望ましい。Si酸化物皮膜を形成する際に用いられるSi化合物の場合は、Siのメトキシド、エトキシド、プロポキシドなど炭素数が1～3のアルコキシル基を有するアルコキシドを用いることが望ましい。Ti酸化物皮膜を形成する際に用いられるTi化合物の場合は、Tiのエトキシド、プロポキシド、ブトキシドなど炭素数が2～4のアルコキシル基を有するアルコキシドを用いることが望ましい。Zr酸化物皮膜を形成する際

に用いられるZr化合物の場合は、Zrのプロポキシドやブトキシドなど炭素数が3~4のアルコキシル基を有するアルコキシド、金属の酢酸塩やオクチル酸塩などのカルボン酸塩を用いることが望ましい。

【0016】二成分以上の金属酸化物成分からなる金属複合酸化物皮膜を形成する際には、複数の金属化合物を混合して用いることができる。例えば、Si-Zr複合酸化物皮膜を形成する際には、Si化合物とZr化合物を混合して用いればよい。また、金属複合アルコキシドなどの金属複合化合物を単独で、また、金属化合物と混合して用いることもできる。例えば、Si-Al複合酸化物皮膜を形成する際には、Si-O-Al結合を有し、炭素数が1~4のアルコキシル基（一部のアルコキシル基がメチル基やエチル基などのアルキル基やフェニル基などで置換されたものであってもよい）を有するSi-Al複合アルコキシドなどのSi-Al複合化合物を用いることができる。このような化合物としては、具体的には、 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{-Si-O-Al-}(\text{OCH}_3)_2$ や、 $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{-Si-O-Al-}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ などが挙げられる。

【0017】複数の金属化合物を用いて金属複合酸化物皮膜を形成する場合における各金属化合物の混合割合は特段限定されるものではないが、Al酸化物、Si酸化物、Ti酸化物から選ばれる少なくとも一つの金属酸化物成分と、その他の金属酸化物成分からなる皮膜を形成する場合には、金属複合酸化物皮膜中に含まれるAl、Si、Tiから選ばれる少なくとも一つの金属とその他の金属の合計モル数に対する前者のモル数が0.2以上（モル比）になるように各化合物を混合することが望ましい。例えば、Si-Zr複合酸化物皮膜を形成する場合、Si-Zr複合酸化物皮膜中に含まれるSiとZrの合計モル数に対するSiのモル数（ $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Zr})$ ）が0.2以上（モル比）になるように、Si化合物とZr化合物を混合することが望ましい。このような混合割合にすることで、皮膜中のSi原子により、皮膜と磁石との間に界面層が形成され、優れた密着性を発揮させることができるとともに、Zr酸化物成分により、皮膜の耐アルカリ性を向上させることができる。

【0018】ゾル液に対する金属化合物の配合割合は、0.1wt%~20wt%（金属酸化物換算（例えば、Si化合物の場合は $\text{SiO}_2$ 換算、Si化合物+Zr化合物の場合は $\text{SiO}_2+\text{ZrO}_2$ 換算）の範囲が望ましい。配合割合が0.1wt%未満では十分な膜厚の皮膜を得るためには成膜工程を多数回繰り返して行う必要を招くおそれがあり、生産性に影響を及ぼすおそれがあるからである。また、20wt%を超えればゾル液の粘性が高くなることにより成膜が困難になるおそれがあるからである。

【0019】触媒としては、酢酸、硝酸、塩酸などの酸を単独で、または混合して用いることができる。適正添

加量は調製するゾル液の水素イオン濃度で規定され、ゾル液がpH1~7になるように添加することが望ましい。pHが1未満や7を超えると、皮膜形成に適したゾル液を調整するに際しての加水分解反応や重合反応を制御できないおそれがあるからである。

【0020】ゾル液を安定化させるために必要に応じて用いられる安定化剤は、使用する金属化合物の化学的安定性に応じて適宜選択されるものであるが、アセチルアセトンをはじめとするβ-ジケトン、アセト酢酸エチルをはじめとするβ-ケト酸エステルなど、金属とキレートを形成するような化合物が望ましい。安定化剤の配合量は、例えば、β-ジケトンを用いる場合、モル比（安定化剤/金属化合物）で2以下が望ましい。モル比が2を超えると、ゾル液調整時の加水分解反応や重合反応を阻害するおそれがあるからである。

【0021】ゾル液中に供給される水は、直接供給されるものであってもよいし、例えば、溶媒にアルコールを用いた場合に、該アルコールとカルボン酸とのエステル化反応で生成する水を利用するといったような化学反応を用いて間接的に供給されるものであってもよい。また、大気中の水蒸気を利用するといった方法であってもよい。水をゾル液中に供給する場合の水/金属化合物のモル比は100以下が望ましい。モル比が100を超えると液の安定性に影響を及ぼすおそれがあるためである。

【0022】有機溶媒としては、ゾル液の成分となる金属化合物、触媒、安定化剤、水をすべて均一に溶解し、かつ得られたコロイドを均一分散させることができるものを用いることができる。具体的には、例えば、エタノールに代表される低級アルコール、エチレングリコールモノアルキルエーテルに代表される炭化水素エーテルアルコール、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテートに代表される炭化水素エーテルアルコールの酢酸エステル、酢酸エチルに代表される低級アルコールの酢酸エステル、アセトンに代表されるケトンなどが挙げられる。これらの中でも、処理時の安全性やコストの点からは、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどの低級アルコールを単独で、または混合して用いることが望ましい。

【0023】ゾル液の粘度は、ゾル液成分の組み合わせにもよるが、一般的に20cP未満とすることが望ましい。20cPを超えると、均一な成膜が困難になり、熱処理時にクラックが発生するおそれがあるためである。

【0024】なお、ゾル液の調整時間や調整温度は、ゾル液に含まれる各種成分の組み合わせによるが、通常、調整時間は1分~72時間、調整温度は0℃~100℃である。

【0025】なお、所望する場合には、ゾル液中に無機質微粒子（例えば、Al酸化物微粒子、Si酸化物微粒子、Ti酸化物微粒子、Zr酸化物微粒子など）を分散

してもよい。

【0026】ゾル液の磁石表面への塗布方法としては、ディップコーティング法、スプレー法、スピコート法などを用いることができる。

【0027】磁石表面にゾル液を塗布した後、熱処理を行う。該処理の温度は少なくとも有機溶媒を蒸発させるだけの温度が必要であり、例えば、有機溶媒としてエタノールを用いた場合には、その沸点である80℃が必要である。一方、焼結磁石の場合、例えば、Nd-Fe-B系焼結磁石の場合、熱処理温度が450℃を越えると、磁石の磁気特性の劣化を招くおそれがある。従って、熱処理温度は80℃～450℃が望ましいが、熱処理後の冷却時におけるクラックの発生を極力防止するという観点からは80℃～250℃がより望ましい。また、ボンド磁石の場合、熱処理の温度条件は使用する樹脂の耐熱温度を考慮して設定しなければならない。例えば、エポキシ系樹脂やポリアミド系樹脂を用いたボンド磁石の場合、熱処理温度は、これらの樹脂の耐熱温度を考慮して、80℃～200℃とすることが望ましい。なお、通常、熱処理時間は1分～1時間である。

【0028】上記の方法によれば、耐食性に優れた非晶質を主体とする金属酸化物皮膜を得ることができる。なお、例えば、Si-Al複合酸化物皮膜の場合、その構造は、Si成分が豊富な皮膜の場合、Si-O-Si結合とSi-O-Al結合を多く含み、Al成分が豊富な場合、Al-O-Al結合とSi-O-Al結合を多く含む。皮膜中の両成分の存在割合は、上記の金属化合物の混合割合によって決定される。

【0029】また、上記の方法によれば、金属酸化物皮膜は金属化合物や安定化剤に起因するCを含有する。Cを含有することによって、耐食性に優れた非晶質を主体とする金属酸化物皮膜が得られやすくなるが、その含量は50ppm～1000ppm(wt/wt)であることが望ましい。Cの含量が50ppm未満では皮膜にクラックが生成することがあり、Cの含量が1000ppmを越えると皮膜の緻密化が十分に起こらないおそれがあるからである。

【0030】本発明のゾルゲル成膜法により金属酸化物皮膜が磁石表面に形成されている希土類系永久磁石は、形成された皮膜自体がピンホールのない緻密なものであることに加え、皮膜の磁石表面に対する密着性が高いので、皮膜の膜厚が0.01μm以上であれば十分な耐食性が得られる。本発明により製造しうる皮膜の膜厚の上限は限定されるものではないが、磁石自体の小型化に基づく要請から、5μm以下、望ましくは3μm以下が実用面において適した膜厚である。なお、必要に応じて、磁石表面へのゾル液の塗布、それに続く熱処理を複数回繰り返して行ってもよいことはいうまでもない。

【0031】金属酸化物皮膜として、Al酸化物、Si酸化物、Ti酸化物などを含む金属酸化物成分からなる

金属酸化物皮膜を磁石表面に形成した場合、皮膜と磁石との間に、R原子が酸素原子を介して金属酸化物皮膜を構成する金属原子と化学結合している界面層を有することは、例えば、X線光電子分光装置(XPS)などにより確認することができる。該界面層では、R原子が酸素原子を介して金属酸化物皮膜を構成する金属原子と化学結合しているため、上記装置による測定によって、R原子の3d軌道の結合エネルギー(Binding Energy)は高エネルギー側に0.5eV以上シフト(化学シフト)するので、その存在の判別は容易である。

【0032】なお、本発明の金属酸化物皮膜の上に、更に別の皮膜を積層形成してもよい。このような構成を採用することによって、金属酸化物皮膜の特性を増強・補完したり、更なる機能性を付与したりすることができる。

【0033】本発明において用いられる希土類系永久磁石における希土類元素(R)は、Nd、Pr、Dy、Ho、Tb、Smのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La、Ce、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu、Yのうち少なくとも1種を含むものが望ましい。また、通常はRのうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物(ミッシュメタルやジウムなど)を入手上の便宜などの理由によって使用することもできる。

【0034】R-Fe-B系永久磁石におけるRの含量は、10原子%未満では結晶構造がα-Feと同一構造の立方晶組織となるため、高磁気特性、特に高い保磁力(HcJ)が得られず、一方、30原子%を超えるとRリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(Br)が低下して優れた特性の永久磁石が得られないので、Rの含量は組成の10原子%～30原子%であることが望ましい。

【0035】Feの含量は、65原子%未満ではBrが低下し、80原子%を超えると高いHcJが得られないので、65原子%～80原子%の含有が望ましい。また、Feの一部をCoで置換することによって、得られる磁石の磁気特性を損なうことなく温度特性を改善することができるが、Co置換量がFeの20%を超えると、磁気特性が劣化するので望ましくない。Co置換量が5原子%～15原子%の場合、Brは置換しない場合に比較して増加するため、高磁束密度を得るのに望ましい。

【0036】Bの含量は、2原子%未満では菱面体構造が主相となり、高いHcJは得られず、28原子%を超えるとBリッチな非磁性相が多くなり、Brが低下して優れた特性の永久磁石が得られないので、2原子%～28原子%の含有が望ましい。また、磁石の製造性の改善や低価格化のために、2.0wt%以下のP、2.0wt%以下のSのうち、少なくとも一種、合計量で2.0wt%以下を含有していてもよい。さらに、Bの一部を

30wt%以下のCで置換することによって、磁石の耐食性を改善することができる。

【0037】さらに、Al、Ti、V、Cr、Mn、Bi、Nb、Ta、Mo、W、Sb、Ge、Sn、Zr、Ni、Si、Zn、Hf、Gaのうち少なくとも1種の添加は、保磁力や減磁曲線の角型性の改善、製造性の改善、低価格化に効果がある。なお、その添加量は、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ を $159\text{kJ}/\text{m}^3$ 以上とするためには、Brが少なくとも0.9T以上必要となるので、該条件を満たす範囲で添加することが望ましい。なお、R-Fe-B系永久磁石には、R、Fe、B以外に工業的生産上不可避な不純物を含有するものでも差し支えない。

【0038】また、本発明において用いられるR-Fe-B系永久磁石の中で、平均結晶粒径が $1\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$ の範囲にある正方晶系の結晶構造を有する化合物を主相とし、体積比で1%~50%の非磁性相（酸化物相を除く）を含むことを特徴とする焼結磁石は、 $H_cJ\geq 80\text{kJ}/\text{m}^3$ 、 $Br>0.4\text{T}$ 、 $(BH)_{max}\geq 80\text{kJ}/\text{m}^3$ を示し、 $(BH)_{max}$ の最大値は $199\text{kJ}/\text{m}^3$ 以上に達する。

【0039】さらに、上記以外のR-Fe-B系永久磁石としては、特開平9-92515号公報に記載されているような異方性R-Fe-B系ボンド磁石、特開平8-203714号公報に記載されているようなソフト磁性相（例えば、 $\alpha\text{-Fe}$ や $\text{Fe}_3\text{B}$ ）とハード磁性相（ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ）を有するNd-Fe-B系ナノコンポジット磁石、従来から広く使用されている液体急冷法により作成された等方性Nd-Fe-B系磁石粉末（例えば、商品名：MQP-B・MQI社製）を用いたボンド磁石などが挙げられる。これらはいずれも、エポキシ樹脂などのバインダーを用い、所定の形状に成形されることによって使用される。

【0040】R-Fe-N系永久磁石としては、例えば、特公平5-82041号公報記載の $(\text{Fe}_{1-x}\text{R}_x)_{1-y}\text{N}_y$  ( $0.07\leq x\leq 0.3$ ,  $0.001\leq y\leq 0.2$ )で表されることを特徴とする永久磁石が挙げられる。

【0041】

【実施例】例えば、米国特許4770723号公報に記

載されているようにして、公知の鑄造インゴットを粉砕し、微粉砕後に成形、焼結、熱処理、表面加工を行うことによって得られた $17\text{Nd}-1\text{Pr}-75\text{Fe}-7\text{B}$ 組成の $23\text{mm}\times 10\text{mm}\times 6\text{mm}$ 寸法の焼結磁石（以下「磁石体試験片」と称する）を用いて以下の実験を行った。以下の実験において、金属酸化物皮膜の膜厚は破断面の電子顕微鏡観察により測定した。金属酸化物皮膜中のC量はグロー放電質量分析装置を用いて測定した。金属酸化物皮膜の構造はX線回折装置を用いて解析した。なお、以下の実施例においては、焼結磁石への適用を例にとりて説明するが、本発明は焼結磁石への適用に限られるものではなく、ボンド磁石に対しても適用できるものである。

【0042】実施例1~実施例3：ゾル液を、表1に示すAl化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表2に示す組成、粘度およびpHで調整した。ショットブラストおよび溶剤脱脂で表面を清浄化した磁石体試験片に対し、ディップコーティング法にて、ゾル液を、表3に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行って、その表面にAl酸化物皮膜を形成した。得られたAl酸化物皮膜（ $\text{Al}_2\text{O}_x$ 皮膜： $0<x\leq 3$ ）の膜厚、皮膜中のC量を表4に示す。また、XPSによるNdの3d軌道の高エネルギー側への化学シフト値を表4に、実施例2で得られたAl酸化物皮膜を有する磁石のXPS測定結果を図1に示す。なお、XPS測定は、ESCA-850（島津製作所社製）を使用し、真空度 $10^{-6}\text{Pa}$ 以下の条件下で、X線として $\text{MgK}\alpha$ 線を用い、加速電圧8kV、電流30mAで、 $976\text{eV}\sim 992\text{eV}$ の範囲において行った。化学シフト値は、試料回転を行いながら、加速電圧2kV、電流20mAで、Arイオンエッチング（ビームスキャン）を行い、界面層部分と磁石内部のNdの3d軌道の光電子スペクトルを測定し、得られたスペクトルのピーク位置から求めた。得られたAl酸化物皮膜をX線回折法にて構造解析した結果、該皮膜は非晶質であった。また、電子顕微鏡による表面観察（倍率： $\times 1000$ ）の結果、該皮膜は、ピンホールのない緻密なものであった。

【0043】

【表1】

	Al化合物	触媒	安定化剤	有機溶媒
実施例1	アルミニウムイソプロポキシド	硝酸	アセチルアセトン	エタノール
実施例2	アルミニウムブトキシド	酢酸	アセト酢酸エチル	エタノール+IPA
実施例3	アルミニウムブトキシド	塩酸	使用せず	2-メトキシエタノール

IPA:イソプロピルアルコール

【0044】

【表2】

	Al化合物配合割合 (wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 換算)	モル比			粘度 (cP)	pH
		触媒/Al化合物	安定化剤/Al化合物	水/Al化合物		
実施例1	8	0.001	1.5	3	3.6	3.1
実施例2	5	2	1	1	2.4	3.9
実施例3	1	0.005	0	0(*)	1.5	2.4

(\*)：大気中の水蒸気利用

【0045】

【表3】

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理
実施例1	1	240°C×20min
実施例2	3	200°C×30min
実施例3	10	175°C×60min

【0046】

【表4】

	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	皮膜中C量 (ppm)	$\text{Nd}_{3d}$ の化学シフト値 (eV)
実施例1	0.3	150	1.2
実施例2	0.5	220	1.4
実施例3	0.8	340	1.1

【0047】得られたAl酸化物皮膜を有する磁石を、温度60°C×相対湿度90%の高温高湿条件下にて250時間放置し、耐食性加速試験を行った。試験前後の磁気特性ならびに試験後の外観変化状況を表5に示す。得られたAl酸化物皮膜を有する磁石は、皮膜自体がピンホールのない緻密なものである。また、皮膜と磁石との間に、Nd原子が酸素原子を介してAl酸化物皮膜を構成するAl原子と化学結合している界面層を磁石表面全

体に有するので、皮膜の磁石表面に対する密着性が高く、試験後に皮膜が剥離することもない。従って、表5から明らかなように、上記のような過酷な条件下においても、磁気特性、外観ともにほとんど劣化することなく、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0048】

【表5】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH)max(kJ/m <sup>3</sup> )	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH)max(kJ/m <sup>3</sup> )	
実施例1	1.14	1322	243	1.13	1298	236	変化無し
実施例2	1.14	1314	242	1.11	1282	233	変化無し
実施例3	1.13	1322	242	1.12	1314	237	変化無し
比較例1	1.14	1314	242	1.07	1258	224	局部発錆
比較例2	1.13	1330	243	1.05	1242	217	全面発錆

【0049】比較例1：磁石体試験片を、ショットブラストおよび溶剤脱脂で表面を清浄化した後、4-アセチル-3-ブテニロキシル-アルミニウム-ジ-イ-プロポキシレートに浸漬し、室温で2時間放置して、その表面に膜厚0.5 $\mu\text{m}$ のAl酸化物皮膜を形成した。得られたAl酸化物皮膜について、電子顕微鏡による表面観察(倍率：×1000)を行ったところ、直径数 $\mu\text{m}$ のピンホールが多数観察された。得られたAl酸化物皮膜を有する磁石に対し、実施例1～実施例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表5に示す。結果として、得られたAl酸化物皮膜を有する磁石は、磁気特性、外観において、要求される耐食性を満足しないことがわかった。

【0050】比較例2：磁石体試験片に対し、実施例1～実施例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表5に示す。結果として、磁石体試験片は、磁気特性、外観において、要求される耐食性を満足しないことがわかった。

【0051】実施例4～実施例6：ゾル液を、表6に示すSi化合物、触媒、有機溶媒および水の各成分にて、表7に示す組成、粘度およびpHで調整した。ショットブラストおよび溶剤脱脂で表面を清浄化した磁石体試験片に対し、ディップコーティング法にて、ゾル液を、表8に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行って、その表面にSi酸化物皮膜を形成した。得られたSi酸化物皮膜(SiO<sub>x</sub>皮膜：0<x≤2)の膜厚、皮膜中のC量を表9に示す。また、XPSによるNdの3d軌道の高エネルギー側への化学シフト値を表9に、実施例6で得られたSi酸化物皮膜を有する磁石のXPS測定結果を図2に示す(測定方法は実施例1～実施例3と同じ)。なお、Si酸化物皮膜中のSi原子が酸素原子を介してNd原子と化学結合している界面層を有することを表すSiの2p軌道のXPS測定結果を図3に示す(測定方法はNdの測定方法と同じ・測定範囲は94eV～110eV)。得られたSi酸化物皮膜をX線回折法にて構造解析した結果、該皮膜は非晶質であった。ま



た、電子顕微鏡による表面観察（倍率：×1000）の結果、該皮膜は、ピンホールのない緻密なものであった。

【0052】

【表6】

	Si化合物	触媒	有機溶媒
実施例4	テトラメキシラン	塩酸	メタノール
実施例5	テトラエトキシラン	酢酸	IPA
実施例6	モノメチルトリエトキシラン	硝酸	エタノール

IPA:イソプロピルアルコール

【0053】

【表7】

	Si化合物配合割合 (wt%, SiO <sub>2</sub> 換算)	モル比		粘度 (cP)	pH
		触媒/Si化合物	水/Si化合物		
実施例4	5	0.001	3	1.4	3.2
実施例5	1	2	2	1.3	4.1
実施例6	10	0.005	10	1.7	2.2

【0054】

【表8】

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理
実施例4	7	150°C×20min
実施例5	5	200°C×10min
実施例6	10	100°C×20min

【0055】

【表9】

	膜厚 (μm)	皮膜中C量 (ppm)	Nd <sub>3d</sub> の化学シフト値 (eV)
実施例4	0.5	320	1.3
実施例5	0.08	95	1.1
実施例6	2	450	1.2

【0056】得られたSi酸化物皮膜を有する磁石に対し、実施例1～実施例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表10に示す。得られたSi酸化物皮膜を有する磁石は、皮膜自体がピンホールのない緻密なものである。また、皮膜と磁石との間に、Nd原子が酸素原子を介してSi酸化物皮膜を構成するSi原子と化学結合している界面層を磁石表面全体に有するので、

皮膜の磁石表面に対する密着性が高く、試験後に皮膜が剥離することもない。従って、表10から明らかなように、過酷な条件下においても、磁気特性、外観ともにほとんど劣化することなく、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0057】

【表10】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH)max(kJ/m <sup>3</sup> )	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH)max(kJ/m <sup>3</sup> )	
実施例4	1.14	1314	242	1.13	1306	237	変化無し
実施例5	1.14	1322	243	1.11	1290	234	変化無し
実施例6	1.13	1322	242	1.12	1314	238	変化無し
比較例3	1.14	1314	242	1.09	1266	226	局部発錆
比較例4	1.13	1322	242	1.08	1258	225	局部発錆

【0058】比較例3：ショットブラストおよび溶剤脱脂で表面を清浄化した磁石体試験片に、テトラエトキシランをスプレー法にて塗布し、150°Cで20分加熱することにより、その表面に膜厚0.5μmのSi酸化物皮膜を形成した。得られたSi酸化物皮膜について、電子顕微鏡による表面観察（倍率：×1000）を行ったところ、直径数μmのピンホールが多数観察された。得られたSi酸化物皮膜を有する磁石に対し、実施例1～実施例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表10に示す。結果として、得られたSi酸化物

皮膜を有する磁石は、磁気特性、外観において、要求される耐食性を満足しないことがわかった。

【0059】比較例4：ショットブラストおよび溶剤脱脂で表面を清浄化した磁石体試験片に、SiO<sub>2</sub>が30wt%、純水が35wt%、イソプロピルアルコールが35wt%からなるコロイダルシリカ溶液をスプレー法にて塗布し、160°Cで20分加熱することにより、その表面に膜厚0.5μmのSi酸化物皮膜を形成した。得られたSi酸化物皮膜について、電子顕微鏡による表面観察（倍率：×1000）を行ったところ、直径数μ

mのピンホールが多数観察された。得られたSi酸化物皮膜を有する磁石に対し、実施例1－実施例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表10に示す。結果として、得られたSi酸化物皮膜を有する磁石は、磁気特性、外観において、要求される耐食性を満足しないことがわかった。

【0060】実施例7および実施例8：ゾル液を、表11に示すTi化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表12に示す組成、粘度およびpHで調整した。ショットブラストおよび溶剤脱脂で表面を清浄化した磁石体試験片に対し、ディップコーティング法にて、ゾル液を、表13に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行って、その表面にTi酸化物皮膜を形成し

	Ti化合物	触媒	安定化剤	有機溶媒
実施例7	チタニウムイソプロポキシド	硝酸	使用せず	エタノール
実施例8	チタニウムブトキシド	塩酸	アセチルアセトン	エタノール+IPA

IPA: イソプロピルアルコール

【0062】

【表12】

	Ti化合物配合割合 (wt%, TiO <sub>2</sub> 換算)	モル比			粘度 (cP)	pH
		触媒/Ti化合物	安定化剤/Ti化合物	水/Ti化合物		
実施例7	3	0.002	0	1	2.2	2.1
実施例8	5	0.005	1.5	3	1.7	2.6

【0063】

【表13】

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理
実施例7	3	240°C × 20min
実施例8	5	200°C × 30min

【0064】

【表14】

	膜厚 (μm)	皮膜中C量 (ppm)	Nd <sub>3d</sub> の化学シフト値 (eV)
実施例7	0.4	230	1.2
実施例8	0.7	390	1.0

【0065】得られたTi酸化物皮膜を有する磁石に対し、実施例1－実施例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表15に示す。得られたTi酸化物皮膜を有する磁石は、皮膜自体がピンホールのない緻密なものである。また、皮膜と磁石との間に、Nd原子が酸素原子を介してTi酸化物皮膜を構成するTi原子と化学結合している界面層を磁石表面全体に有するので、

皮膜の磁石表面に対する密着性が高く、試験後に皮膜が剥離することもない。従って、表15から明らかなように、過酷な条件下においても、磁気特性、外観ともにほとんど劣化することなく、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0066】

【表15】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH)max(kJ/m <sup>3</sup> )	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH)max(kJ/m <sup>3</sup> )	
実施例7	1.15	1322	244	1.13	1306	237	変化無し
実施例8	1.14	1314	242	1.11	1290	234	変化無し
比較例5	1.15	1306	242	1.07	1250	225	局部発錆

【0067】比較例5：磁石体試験片を、ショットブラストおよび溶剤脱脂で表面を清浄化した後、ジ－i－プロポキシチタンジステアレート（5wt%）に浸漬し、窒素雰囲気中で60°C × 30分間乾燥を行い、その表面に膜厚0.5μmのTi酸化物

皮膜を形成した。得られたTi酸化物皮膜について、電子顕微鏡による表面観察（倍率：×1000）を行ったところ、直径数μmのピンホールが多数観察された。得られたTi酸化物皮膜を有する磁石に対し、実施例1－実施例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結

果を表15に示す。結果として、得られたTi酸化物皮膜を有する磁石は、磁気特性、外観において、要求される耐食性を満足しないことがわかった。

【0068】実施例9：ゾル液を、表16に示すSi化合物およびZr化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表17に示す組成、粘度およびpHで調整した。ショットブラストおよび溶剤脱脂で表面を清浄化した磁石体試験片に対し、ディップコーティング法にて、ゾル液を、表18に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行って、その表面にSi-Zr複合酸化物皮膜を形成した。得られたSi-Zr複合酸化物皮膜

( $\text{SiO}_x \cdot \text{ZrO}_y$  皮膜： $0 < x \leq 2 \cdot 0 < y \leq 2$ )の膜厚、皮膜中のC量を表19に示す。また、XPSによるNdの3d軌道の高エネルギー側への化学シフト値を表19に示す(測定方法は実施例1-実施例3と同じ)。得られたSi-Zr複合酸化物皮膜をX線回折法にて構造解析した結果、該皮膜は非晶質であった。また、電子顕微鏡による表面観察(倍率： $\times 1000$ )の結果、該皮膜は、ピンホールのない緻密なものであった。

【0069】

【表16】

	金属化合物	触媒	安定化剤	有機溶媒
実施例9	テトラエトキシシラン ジルコニウムブトキシド	酢酸	アセト酢酸エチル	エタノール+IPA

IPA: イソプロピルアルコール

【0070】

【表17】

	金属化合物配合割合 (wt% $\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 換算)	モル比				粘度 (cP)	pH
		Si/Si+Zr	触媒/M	安定化剤/M	水/M		
実施例9	5	0.34	2	1	1	1.9	3.9

M: 金属化合物(Si化合物+Zr化合物)

【0071】

【表18】

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理
実施例9	5	240°C $\times$ 20min

【0072】

【表19】

	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	皮膜中C量 (ppm)	Nd <sub>3d</sub> の化学シフト値 (eV)
実施例9	0.7	350	0.9

【0073】得られたSi-Zr複合酸化物皮膜を有する磁石に対し、実施例1-実施例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表20に示す。得られたSi-Zr複合酸化物皮膜を有する磁石は、皮膜自体がピンホールのない緻密なものである。また、皮膜と磁石との間に、Nd原子が酸素原子を介してSi-Zr複合酸化物皮膜を構成するSi原子と化学結合している界面層を磁石表面全体に有するので、皮膜の磁石表面に対す

る密着性が高く、試験後に皮膜が剥離することもない。従って、表20から明らかなように、過酷な条件下においても、磁気特性、外観ともにほとんど劣化することなく、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0074】

【表20】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )	
実施例9	1.14	1314	242	1.12	1306	234	変化無し

【0075】実施例10：ゾル液を、表21に示すZr化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表22に示す組成、粘度およびpHで調整した。ショットブラストおよび溶剤脱脂で表面を清浄化した磁石体試験片に対し、ディップコーティング法にて、ゾル液を、表23に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行って、その表面にZr酸化物皮膜を形成した。得られたZr酸化物皮膜( $\text{ZrO}_x$  皮膜： $0 < x \leq 2$ )の膜厚、皮

膜中のC量を表24に示す。得られたZr酸化物皮膜をX線回折法にて構造解析した結果、該皮膜は非晶質であった。また、電子顕微鏡による表面観察(倍率： $\times 1000$ )の結果、該皮膜は、ピンホールのない緻密なものであった。

【0076】

【表21】

	Zr化合物	触媒	安定化剤	有機溶媒
実施例10	ジルコニウムイソプロポキシド	酢酸	アセト酢酸エチル	エタノール

【0077】

【表22】

	Zr化合物配合割合 (wt%ZrO <sub>2</sub> 換算)	モル比			粘度 (cP)	pH
		触媒/Zr化合物	安定化剤/Zr化合物	水/Zr化合物		
実施例10	5	2	1.5	2	1.8	4.0

【0078】

【表23】

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理	備考
実施例10	5	240℃×10min	(引き上げ→熱処理)×5

【0079】

【表24】

	膜厚 (μm)	皮膜中C量 (ppm)
実施例10	0.8	380

【0080】得られたZr酸化物皮膜を有する磁石を、1mol/l、温度65℃のNaOH水溶液に2時間浸漬した後、水洗、乾燥を行った。その後、実施例1-実施例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表25に示す。表25から明らかなように、得られた

Zr酸化物皮膜を有する磁石は、皮膜自体がピンホールのない緻密なものである。また、皮膜の磁石表面に対する密着性が高く、試験後に皮膜が剥離することもない。従って、アルカリ系水溶液に浸漬した後、過酷な条件下に放置しても、磁気特性、外観ともにほとんど劣化することなく、要求される耐食性と耐アルカリ性を十分に満足していることがわかった。

【0081】

【表25】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH)max(kJ/m <sup>3</sup> )	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH)max(kJ/m <sup>3</sup> )	
実施例10	1.15	1305	243	1.13	1297	236	変化無し

【0082】

【発明の効果】本発明のゾルゲル成膜法により金属酸化物皮膜が磁石表面に形成されている希土類系永久磁石は、形成された皮膜自体がピンホールのない緻密なものであることに加え、皮膜の磁石表面に対する密着性が高いので、皮膜の膜厚が薄くても、十分な耐食性を得ることができる。従って、高い寸法精度を達成でき、磁石の有効体積向上を図ることができる。中でも、Al酸化物、Si酸化物、Ti酸化物などを含む金属酸化物成分からなる金属酸化物皮膜が磁石表面に形成されている希土類系永久磁石は、皮膜と磁石との間に、R原子が酸素原子を介して金属酸化物皮膜を構成する金属原子と化学結合している界面層を磁石表面全体に有するので、皮膜は磁石表面に対して極めて優れた密着性を有する。また、Zr酸化物を含む金属酸化物成分からなる金属酸化物皮膜が磁石表面に形成されている希土類系永久磁石は、優れた耐食性に加えて、優れた耐アルカリ性を有する。ゾルゲル成膜法により金属酸化物皮膜を形成する場合の製造上の効果としては、まず、使用するゾル液はその大部分が有機物で構成されているので、ほとんど水を使用せず、皮膜形成時の磁石の腐食を防止できることが

挙げられる。また、非常に薄い膜であるので、皮膜形成時において、その熱処理が速くかつ完全であるなど、プロセスが簡易である。さらに、低温で形成できるので、低コストであり、プロセスが簡易であるので、必要とされる設備投資が少なくすむ。皮膜は金属と酸素で構成されており、また、廃液処理も容易であるので、環境上の問題が少ない。

【図面の簡単な説明】

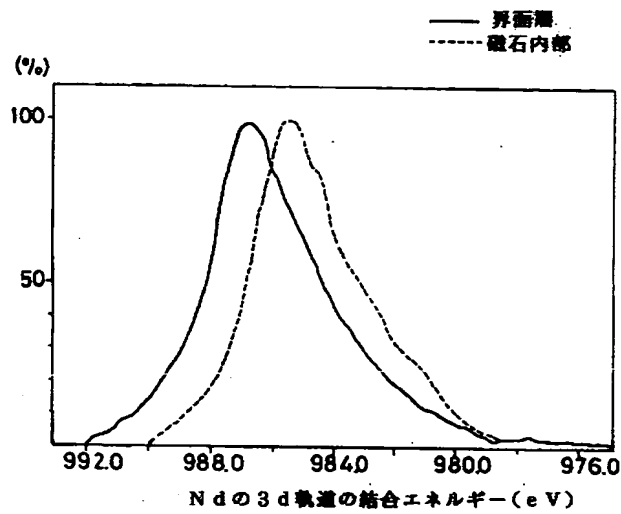
【図1】本発明の実施例2で得られたAl酸化物皮膜を有する磁石のNdの3d軌道についてのXPS測定結果を示す図である。

【図2】本発明の実施例6で得られたSi酸化物皮膜を有する磁石のNdの3d軌道についてのXPS測定結果を示す図である。

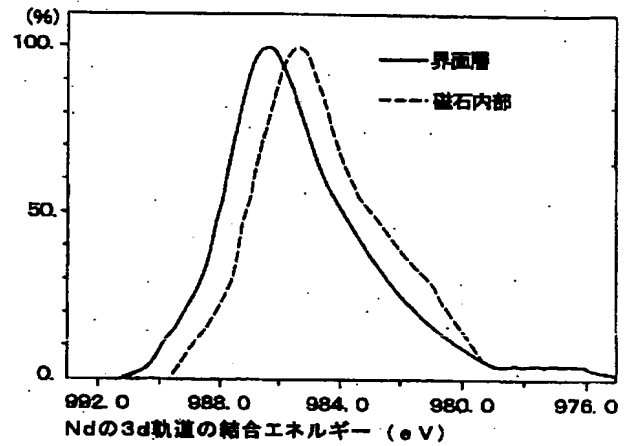
【図3】本発明の実施例6で得られたSi酸化物皮膜を有する磁石のSiの2p軌道についてのXPS測定結果を示す図である。

【図4】本発明の実施例8で得られたTi酸化物皮膜を有する磁石のNdの3d軌道についてのXPS測定結果を示す図である。

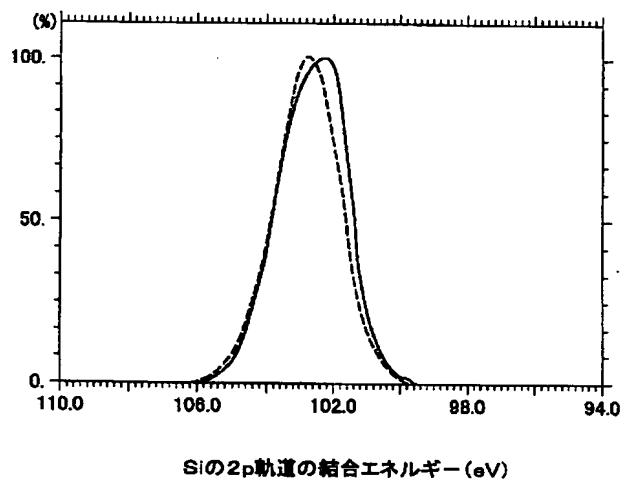
【図1】



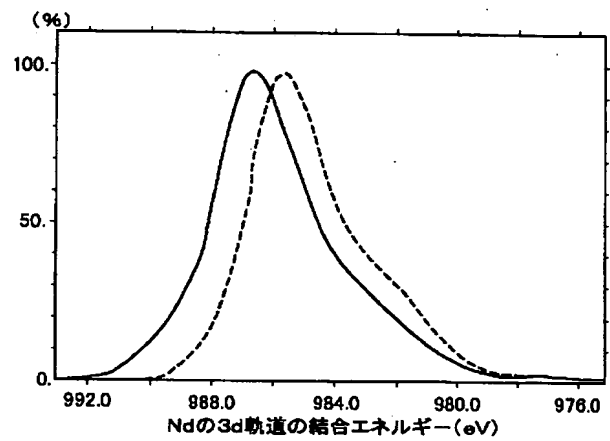
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平11-181357  
 (32) 優先日 平成11年6月28日(1999. 6. 28)  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)

Fターム(参考) 5E040 AA03 AA04 AA19 BC01 BD03  
 CA01 HB14 NN05 NN06  
 5E062 CD04 CG07